

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-055554
(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl C09J183/04
C09D183/04
H01L 21/283
H01L 21/312
H01L 21/768

(21)Application number : 11-234603 (71)Applicant : JSR CORP
(22)Date of filing : 20.08.1999 (72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI
TSUNODA MAYUMI
EBISAWA MASAHIKO
HAKAMAZUKA SATOKO
YAMADA KINJI

(54) FILM-FORMING COMPOSITION AND INSULATING FILM-FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film-forming composition which excels in the mechanical properties of a coated film and can effect firing of the coated film in a short period of time and exhibits a very low dielectric constant as the interlaminar insulating film material in semiconductor elements and the like.

SOLUTION: A film-forming composition contains (A) a hydrolyzate and/or a condensate of at least one compound selected from (A-1) compounds represented by formula I: R1aSi(OR2)4-a (wherein R1 is hydrogen, fluorine or a monovalent organic group; R2 is a monovalent organic group; and (a) is an integer of 0-2) and (A-2) compounds represented by formula II: R3b(R4 O)3-bSi-(R7)d-Si(OR5)3-cR6c (wherein R3, R4, R5 and R6 are the same or different and each is a monovalent organic group; (b) and (c) are the same or different and each is a number of 0-2; R7 is an oxygen atom or -(CH2)n-; (n) is 1-6; and (d) is 0 or 1), (B) a latent acid catalyst and/or a latent base catalyst, and (C) a solvent having a boiling point at normal pressures of not lower than 180° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

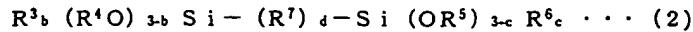
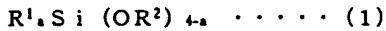
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物および



(R³, R⁴, R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、R⁷は酸素原子または-(CH₂)_nで表される基を示し、nは1~6を、dは0または1を示す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方

(B) 潜在性酸触媒および潜在性塩基触媒もしくはいずれか一方

ならびに

(C) 常圧での沸点が180°C以上の溶剤を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (D) 常圧での沸点が160°C以下の溶剤をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (B) 成分の使用割合が、(A) 成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して0.01~10重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 (C) 成分が多価アルコール、グリコール系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤、グリコールジアルキルエーテル系溶剤、グリコールモノアルキルエーテルエステル系溶剤、グリコールジエステル系溶剤から選ばれることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 組成物中の(C)成分と(D)成分使用割合が、(C):(D)=5:95~50:50(重量比、(C)成分+(D)成分=100)であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項6】 さらにβ-ジケトン、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物および(メタ)アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項7】 請求項1~6記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の機械的特性に優れ、短時間で塗膜の焼成が可能であり、非常に低い誘電率を示す膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁

(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物

膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率で機械的強度に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

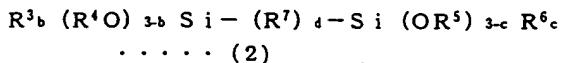
【0004】 また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】 さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在下で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】 しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せた場合、塗膜の機械的特性、短時間で塗膜の焼成、非常に低い誘電率などをバランスよく有するものではない。

{0007}

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の機械的特性に優れ、短時間で塗膜の焼成が可能であり、非常に低い誘電率示す層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。



(R³, R⁴, R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なっていてもよく、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子または-(CH₂)_n-で表される基を示し、nは1～6を、dは0または1を示す。)から選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方

(B) 潜在性酸触媒および潜在性塩基触媒もしくはいずれか一方
ならびに

(C) 常圧での沸点が180℃以上の溶剤を含有することを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

[0009]

【発明の実施の形態】

[0 0 1 0] (A) 成分

(A-1) 成分

上記一般式(1)において、 R^1 および R^2 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式

(1)において、R'は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-ブロポキシシラン、トリ-*isopropyl*-ブロポキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-*tert*-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブロポキシシラン、フルオロトリ-*isopropyl*-ブロポキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*sec*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*tert*-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメ

【0008】本発明は、

(A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物

(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0～2の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物

—プロポキシシラン、sec—ブチルートリー—n—ブトキシシラン、sec—ブチルートリー—sec—ブトキシシラン、sec—ブチルートリー—tert—ブトキシシラン、sec—ブチルートリフェノキシシラン、t—ブチルトリメトキシシラン、t—ブチルトリエトキシシラン、t—ブチルトリ—n—プロポキシシラン、t—ブチルトリ—n—ブトキシシラン、t—ブチルトリ—n—sec—ブトキシシラン、t—ブチルトリ—tert—ブトキシシラン、t—ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ—n—プロポキシシラン、フェニルトリ—i so—プロポキシシラン、フェニルトリ—n—ブトキシシラン、フェニルトリ—tert—ブトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ—アミノプロピルトリメトキシシラン、γ—グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ—グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ—トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ—トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルージ—n—プロポキシシラン、ジメチルージ—i so—プロポキシシラン、ジメチルージ—n—ブトキシシラン、ジメチルージ—sec—ブトキシシラン、ジメチルージ—tert—ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージ—n—ブロポキシシラン、ジエチルージ—i so—プロポキシシラン、ジエチルージ—n—ブトキシシラン、ジエチルージ—sec—ブトキシシラン、ジエチルージ—tert—ブトキシシラン、ジ—n—プロピルジメトキシシラン、ジ—n—プロピルジエトキシシラン、ジ—n—プロピルージ—n—ブロポキシシラン、ジ—n—プロピルージ—i so—プロポキシシラン、ジ—n—プロピルージ—n—ブトキシシラン、ジ—n—ブロピル—ジ—sec—ブトキシシラン、ジ—n—ブロピルージ—tert—ブトキシシラン、ジ—n—ブロピルージ—フェノキシシラン、ジ—i so—ブロピルジエトキシシラン、ジ—i so—ブロピルージ—n—ブロポキシシラン、ジ—i so—ブロピルージ—i so—ブロポキシシラン、ジ—i so—ブロピルージ—n—ブトキシシラン、ジ—i so—ブロピルージ—sec—ブトキシシラン、ジ—i so—ブロピルージ—tert—ブトキシシラン、ジ—i so—ブロピルージ—フェノキシシラン、ジ—n—ブチルジメトキシシラン、ジ—n—ブチルジエトキシシラン、ジ—n—ブチルージ—n—ブロポキシシラン、ジ—n—ブチルージ—i so—ブロポキシシラン、ジ—n—ブチルージ—n—ブトキシシラン

【0012】(A-2) 成分

上記一般式 (2) において、1価の有機基としては、先

50 また、一般式 (2) の R' である 2 個の有機基として

は、メチレン基、炭素数2～6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、R⁷が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 1, 3, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシランなどを挙げることができる。一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェニキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシランなどを挙げることができる。

リル) メタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジメトキシフェニルシリル) メタン、ビス (ジエトキシフェニルシリル) メタン、ビス (メトキシメチルシリル) メタン、ビス (エトキシジメチルシリル) メタン、ビス (メトキシジフェニルシリル) メタン、ビス (エトキシジフェニルシリル) メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、

(A) 成分としては、上記 (A-1) 成分および (A-2) 成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1) 成分および (A-2) 成分はそれぞれ2種以上用いることでもできる。

【0013】本発明において、加水分解とは、上記 (A) 成分に含まれる R^2O -基、 R^4O -基、および R^5O -基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。本発明において縮合とは (A) 成分の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。なお、(A) 成分の加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

【0014】また、(A) 成分を加水分解、部分縮合させる際には、触媒を使用する。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物としては、例えばトサエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ- n -ブロボキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ- i -ブロボキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ- n -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ- s ec-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ- t -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ- n -ブロボキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ- i -ブロボキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ- s ec-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ- t -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、モノ- n -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ- n -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ- i -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ- n -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ- s ec-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ- t -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- n -ブロボキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- i -ブロボキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- n -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- s ec-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- t -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- n -ブロボキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- i -ブロボキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- s ec-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- t -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- n -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- i -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- n -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- s ec-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- t -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、

セチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ- n -ブロボキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ- i -ブロボキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ- n -ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ- s ec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ- t -ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ- n -ブロボキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ- i -ブロボキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ- n -ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ- s ec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ- t -ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ- n -ブロボキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- n -ブロボキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- i -ブロボキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- n -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- s ec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ- t -ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- n -ブロボキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- i -ブロボキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- n -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- s ec-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ- t -ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- n -ブロボキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- i -ブロボキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- n -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- s ec-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- t -ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- n -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- i -ブロボキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- n -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- s ec-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ- t -ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、

(アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-¹⁰ループロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-ⁱ-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-ⁿ-ブロトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-^sec-ブロトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-^t-ブロトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-ⁿ-ブロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-ⁱ-ブロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-ⁿ-ブロトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-^sec-ブロトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-^t-ブロトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-ⁿ-ブロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-ⁱ-ブロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-ⁿ-ブロトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-^sec-ブロトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-^t-ブロトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ピス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、キ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げができる。有機塩基としては、例えばビリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミ

ン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げができる。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物、有機酸を挙げができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0015】上記触媒の使用量は(A)成分(完全加水分解縮合物換算)のそれぞれ100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。また、触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。

【0016】(B)成分

本発明の膜形成用組成物は、潜在性酸触媒および潜在性塩基触媒もしくはいずれか一方を含有する。潜在性酸触媒としては、例えば熱酸発生剤および光酸発生剤などを挙げができる。熱酸発生剤は、通常50~450℃、好ましくは200~350℃に加熱することにより酸を発生する化合物であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。

【0017】上記スルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、などのベンジルスルホニ

ウム塩；

【0018】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩；

【0019】上記ベンゾチアゾニウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム テトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。さらに、上記以外の熱酸発生剤として、2, 4, 4, 6-テトラプロモシクロヘキサジエノンを例示できる。

【0020】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これ

らの市販品としては、サンエイド SI-L85、同S I-L110、同S I-L145、同S I-L150、同S I-L160（三新化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0021】本発明で用いられる潜在性光酸発生剤は、通常1~100mJ、好ましくは10~50mJの紫外光照射により酸を発生する化合物である。光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムデシルベンゼンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル（4-メチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル（4-メチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、（4-ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムト

リフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブロトキカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブロトキカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類;フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナラチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類;1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系光酸発生剤類;4-トリスフェナシルスルホン、メシルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類;ベンゾイントシレート、ビロガロールのトリリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニ

ルビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類等が挙げられる。これらの化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0022】また前記潜在性塩基触媒とは外部の刺激により塩基を発生することができるが、外部刺激としては紫外線や熱が好ましく、オルトニトロベンジルカルバメート類、 α 、 α -ジメチル-3,5-ジメトキシベンジルカルバメート類、アシルオキシイミノ類などを例示することができる。また、光により発生する塩基としてはヒドライジン、テトラメチレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチルテトラアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、デシルアミン、セチルアミン、ビペリジン、ビペラジンなどが挙げられる。さらに具体的には
 10 [[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]メチルアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]プロピルアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキシルアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]アニリン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ビペリジン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]フェニレンジアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]トルエンジアミン、[[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ジアミノジフェニルメタン、
 20 [[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ビペラジン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]メチルアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]プロピルアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキシルアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、
 30 [[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]アニリン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ビペリジン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]フェニレンジアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]トルエンジアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ジアミノジフェニルメタン、
 40 [[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ビペラジン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキシルアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]フェニレンジアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]トルエンジアミン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ジアミノジフェニルメタン、[[[(2,6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ビペラジン、
 50 [[(α,α-ジメチル-3,5-ジメトキシベンジ

ル) オキシ] カルボニルメチルアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルプロピルアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルヘキシルアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルシクロヘキシリアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルアニリン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルビペリジン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルヘキサメチレンジアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルフェニレンジアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルトルエンジアミン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルジアミノジフェニルメタン、[[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルビペラジン、プロピオニルアセトフェノンオキシム、プロピオニルベンゾフェノンオキシム、プロピオニルアセトンオキシム、ブチリルアセトフェノンオキシム、ブチリルベンゾフェノンオキシム、ブチリルアセトンオキシム、アジポイルアセトフェノンオキシム、アジポイルベンゾフェノンオキシム、アジポイルアセトンオキシム、アクロイルアセトフェノンオキシム、アクロイルベンゾフェノンオキシム、アクロイルアセトンオキシムなどが挙げられる。中でも [[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシリアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。これらの化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0023】本発明組成物中の(B)成分の使用割合は、(A)成分100重量部(完全加水分解結合物換算)に対して0.001~10重量部であり、より好ましくは0.01~10重量部である。(B)成分の使用量が0.001重量部未満であると塗膜の誘電率が十分低い値とならず、(B)成分の使用量が10重量部を越えると溶液の保存安定性が劣化する場合がある。

[0024] (C) 成分

本発明に使用する(C)成分は、常圧での沸点が180℃以上の溶剤であり、多価アルコール、グリコール系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤、グリコールジアルキルエーテル系溶剤、グリコールモノアルキルエーテルエステル系溶剤、グリコールジエステル系溶剤などを挙げることができる。これら溶剤の具体例としては、例えばエチレングリコール、1,3-ブロバンジオール、1,2-ブロバンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール

ルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリブロピレングリコールジメチルエーテル、トリブロピレングリコールジエチルエーテル、トリブロピレングリコールジプロピルエーテル、トリブロピレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラブロピレングリコールジエチルエーテル、テトラブロピレングリコールジプロピルエーテル、テトラブロピレングリコールジブチルエーテルなどのグリコールジアルキルエーテル系溶剤；ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリブロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリブロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラブロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラブロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのグリコールモノアルキルエーテルエステル系溶剤；エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジブロピレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、トリブロピレングリコールジアセテート、テトラブロピレングリコールジアセテートなどのグリコールジエステル系溶剤を擧げることができる。これらの中で、エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 2-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパ

ン、ベンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジアセテートを特に好みしい例として挙げることができる。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。

【0025】(D) 成分

本発明に使用する(D)成分は、常圧での沸点が160℃以下の溶剤であり、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s.e

c-ブタノール、t-ブタノール、n-ベンタノール、i-ベンタノール、2-メチルブタノール、s.e.c-ベンタノール、t-ベンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール等のモノアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロビルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-ベンタンジオン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-ブロビルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-ブロビレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブロビルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブロビル、酢酸-i-ブチル、酢酸-s.e.c-ブチル、酢酸-n-ベンチル、酢酸-s.e.c-ベンチル、酢酸メチルベンチル、酢酸-2-エチルブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、マロン酸ジエチル、3-メトキシメチルプロピオネート、3-エトキシエチルプロピオネートを特に好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

10

20

50

30

40

50

ル、酢酸エチル、酢酸-n-ブロビル、酢酸-i-ブロビル、酢酸-n-ブチル、酢酸-i-ブチル、酢酸-s.e.c-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸-2-エチルブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、マロン酸ジエチル、3-メトキシメチルプロピオネート、3-エトキシエチルプロピオネートを特に好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0026】組成物中の(C)成分と(D)成分使用割合は、(C) : (D) = 5 : 95 ~ 50 : 50 (重量比)であり、より好ましくは(C) : (D) = 8 : 92 ~ 45 : 55 (重量比)である。(C)成分量が5%未満であると塗膜の誘電率が十分低い値とならず、(C)成分量が50%を越えると溶液の塗布性が劣化する場合がある。

【0027】(A)成分を加水分解する際には、上記の(C)成分および(D)成分もしくはいずれか一方の有機溶媒中で行うことができ、得られた溶液に更に(C)成分および(D)成分もしくはいずれか一方を添加しても良い。

【0028】本発明において、膜形成用組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A-1)成分ならびに(A-2)成分の加水分解および縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0029】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、

(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。このような範囲でβ

ージケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれがない。この β -ージケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

【0030】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30m μ 、好ましくは10~20m μ 、固体分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル;触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200;川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤、アクリル系界面活性剤等を挙げることができる。前記ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類;ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類;ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類などを挙げることができる。前記フッ素系界面活性剤の具体例としては、末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物を好適に用いることができる。その具体例としては、1,1,2,2-テトラフルオロオクチル(1,1,2,2-テトラフルオロプロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフルオロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフルオロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロベンチル)エーテル、オクタフルオロビレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフルオ

ロブチル)エーテル、ヘキサフルオロビレングリコールジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロベンチル)エーテル、パーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-デカフルオロデカン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロデカン、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキルオキシエチレンエーテル、ジグリセリンテトラキスフルオロアルキルアンモニウムヨージド、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルキルポリオキシエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素系アルキルエステル等を挙げることができる。また、これらの市販品としては、BM-1000、BM-1100(以上、BM Chemie社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471、(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロードFC-170C、FC-171、FC-430、FC-431(以上、住友スリーエム(株))等を挙げることができる。前記シリコーン系界面活性剤の具体例としては、例えばトーレシリコーンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA(以上、トーレシリコーン(株)製)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452(以上、東芝シリコーン(株)製)等の商品名で市販されているものを挙げることができる。その他の界面活性剤としては、例えばソルビタン脂肪酸エステル類;脂肪酸変性ポリエステル類;3級アミン変性ポリウレタン類;ポリエチレンイミン類などを挙げることができる。これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0032】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0033】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴ

ン素圧気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0034】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0035】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0036】重量平均分子量 (M_w)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解結合物 1 g を、100cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル 150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製の SHODEX A-80M (長さ 50 cm)

測定温度：40°C

流速：1 cc/分

【0037】機械的強度 (弹性率)

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上にスピニコーターを用いて、回転数 1, 500 rpm、30秒の条件で以て塗布した。ホットプレート上で 70°C で 3 分間、200°C で 3 分間基板を乾燥し、さらに 400°C の窒素圧気のホットプレート上で 30 分基板を焼成した。得られた塗膜の弹性率はナノインデンター XP (ナノインスツルメンツ社製) を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0038】短時間焼成 (脱離ガス量測定)

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上にスピニコーターを用いて、回転数 1, 500 rpm、30秒の条件で以て塗布した。ホットプレート上で 70°C で 3 分間、200°C で 3 分間基板を乾燥し、さらに 400°C の窒素圧気のホットプレート上で 10 分基板を焼成した。得られた基板を電子科学 (株) 製昇温打つりガス分析装置 EMD-WA1000S を用いて 400°C まで加熱し脱離したガスを測定した。脱離ガス量を CVD によ

り形成された SiO₂ 膜と比較し、下記基準で評価した。

○：脱離ガス量が CVD により形成された SiO₂ 膜以下

×：脱離ガス量が CVD により形成された SiO₂ 膜を越える

【0039】誘電率

塗膜形成用組成物を、8インチシリコンウェハ上にスピニコーターを用いて、回転数 1, 500 rpm、30秒の条件で以て塗布した。ホットプレート上で 70°C で 3 分間、200°C で 3 分間基板を乾燥し、さらに 400°C の窒素圧気のホットプレート上で 30 分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード (株) 製の HP16451B 電極および HP4284A プレシジョン LCR メーター用いて、10 kHz における容量値から算出した。

【0040】合成例 1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン 30.8. 5 g とテトラメトキシシラン 9.6. 5 g とジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート 0.95 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 500 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度 60°C に安定させた。次に、イオン交換水 84 g を 2 時間かけて溶液に添加した。その後、60°C で 2 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 59.5 g を添加し、50°C で反応液からメタノールを含む溶液を 59.5 g エバボレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた結合物等の重量平均分子量は、7,800 であった。

【0041】合成例 2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン 30.8. 5 g とテトラメトキシシラン 9.6. 5 g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 54.5 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 60°C に安定させた。次に、マレイン酸 10.0 g を溶解させたイオン交換水 4.2 g を 2 時間かけて溶液に添加した。その後、60°C で 2 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロピレングリコールモノエチルエーテル 59.5 g を添加し、50°C で反応液からメタノールを含む溶液を 59.5 g エバボレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた結合物等の重量平均分子量は、3,200 であった。

【0042】実施例 1

合成例 1 で得られた反応液① 100 g にトリエチレングリコールモノエチルエーテル 1.6 g と SI-L85 (三新化学工業 (株) 製) 0.2 g を添加し、十分攪拌した。0.2 μm 孔径のテフロン製フィルターでろ過を行

い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の弾性率は5.4 GPaと機械的強度に優れていった。塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVDにより形成されたSiO₂膜以下と短時間焼成でも少ない脱離ガス量であった。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.43と非常に低い誘電率を示した。

【0043】実施例2~6

表1に示す組成で膜形成用組成物を作製し、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0044】

【表1】

実施例	反応液	(B)成分	(C)成分	弾性率(GPa)	脱離ガス量	誘電率
1	反応液 ①100g	SI-L85 0.2g	トリエチレンジリコールモノエチルエーテル 16g	5.4	○	2.43
2	反応液 ②100g	トリフェニルスルホニウムトリアクタメチルオクタクルオキシド 0.2g	トリエチレンジリコールモノエチルエーテル 16g	5.7	○	2.49
3	反応液 ②100g	[(α,α-ジメチル-3,5-ジメトキシベンジル)オキシ]オキシカルボニルアミン 0.2g	トリエチレンジリコールモノエチルエーテル 16g	5.2	○	2.48
4	反応液 ②100g	トリブロビレンジリコール 16g	トリエチレンジリコールモノエチルエーテル 16g	5.8	○	2.47
5	反応液 ①100g	SI-L150 0.5g	トリエチレンジリコールモノエチルエーテルアミド 16g	5.3	○	2.44
6	反応液 ①	[(α,α-ジメチル-3,5-ジメトキシベンジル)オキシ]オキシカルボニルアミン 0.2g	トリエチレンジリコールモノエチルエーテル 8g	5.0	○	2.49

【0045】実施例7

合成例1で得られた反応液①100gにトリエチレンジリコールモノエチルエーテル16gとSI-L85(三新化学工業(株)製)0.2gとアセチルアセトン4gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の弾性率は5.3GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVDにより形成されたSiO₂膜以下と短時間焼成でも少ない脱離ガス量であった。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.42と非常に低い誘電率を示した。

【0046】実施例8

合成例1で得られた反応液①100gにトリエチレンジリコールモノエチルエーテル16gとSI-L85(三新化学工業(株)製)0.2gと重量分子量約2,000のポリエチレンリコール10gを添加し十分攪拌し

た。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の弾性率は5.1GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVDにより形成されたSiO₂膜以下と短時間焼成でも少ない脱離ガス量であった。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.12と非常に低い誘電率を示した。

【0047】実施例9

合成例1で得られた反応液①100gにトリエチレンジリコールモノエチルエーテル16gとSI-L85(三新化学工業(株)製)0.2gと重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル10gを添加し十分攪拌した。0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピニコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の弾性率は5.0GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVD

により形成されたSiO₂膜以下と短時間焼成でも少ない脱離ガス量であった。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.15と非常に低い誘電率を示した。

【0048】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。塗膜の誘電率を測定したところ、2.65と比較的低い誘電率であったが、得られた塗膜の弾性率は2.9GPaと機械的強度に劣るものであった。また、塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVDにより形成されたSiO₂膜より多い脱離ガス量を示した。

【0049】比較例2

合成例1で得られた反応液①にトリエチレングリコールモノエチルエーテル16gのみ添加した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。塗膜の誘電率を測定したところ、2.67と比較的低い誘電率であったが、得られた塗膜の弾性率は2.7GPaと機械的強度に劣るものであった。また、塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVDにより形成されたSiO₂膜より多い脱離ガス量を示した。

ろ、CVDにより形成されたSiO₂膜より多い脱離ガス量を示した。

【0050】比較例3

合成例1で得られた反応液①にSIL-L85(三新化学工業(株)製)0.2gのみ添加した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の弾性率は5.1GPaと高い値であったが、塗膜の誘電率を測定したところ、3.02と高い誘電率を示した。また、塗膜の脱離ガス量を測定したところ、CVDにより形成されたSiO₂膜より多い脱離ガス量を示した。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシランの加水分解物および/またはその縮合物と、常圧での沸点が180℃以上の溶剤と、潜在性酸発生触媒および/または潜在性塩基発生触媒を含有する組成物で、塗膜の機械的特性に優れ、短時間で塗膜の焼成が可能であり、非常に低い誘電率を示す膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 植塙 晴子

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J038 CG142 DF022 DL021 DL031

JA34 KA04 KA06 NA21

4J040 DF041 DF042 DF051 DF052

EE022 EK051 EK071 HB10

HB11 HB15 HB20 HB24 HB31

HD13 HD21 HD41 KA14 KA23

LA05 LA06 LA09

4M104 EE18 HH20

5F033 RR21 SS22 WW03 WW04 XX17

XX24

5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH01

AH02